



(19)

(11) Publication number:

03000756 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 01134640

(51) Intl. Cl.: C08L 59/02

(22) Application date: 30.05.89

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 07.01.91(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

(72) Inventor: MATSUZAKI KAZUHIKO

(74) Representative:

**(54) POLYOXYMETHYLENE
COMPOSITION****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain the title compsn. with excellent impact resistance and at the same time, an excellent balance thereof with tensile elongation by compounding specified polyoxymethylenes each in a specified amt.

CONSTITUTION: The title compsn. comprises 100 pts.wt. linear polyoxymethylene (e.g. a polymer obtd. by polymerizing HCHO), 0.01-15 pts.wt. network polyoxymethylene (e.g. a polymer obtd. by copolymerizing trioxane, ethylene oxide and 1,4-butanediol diglycidyl ether) and 0.01-10 pts.wt. branched polyoxymethylene (e.g. a polymer obtd. by polymerizing HCHO in the presence of trimethylolpropane).

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-756

⑤ Int.Cl.⁵
C 08 L 59/02識別記号
LMP庁内整理番号
8215-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)1月7日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポリオキシメチレン組成物

⑮ 特 願 平1-134640

⑯ 出 願 平1(1989)5月30日

⑰ 発 明 者 松 崎 一 彦 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
⑱ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑲ 代 理 人 弁理士 渡辺 一雄

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオキシメチレン組成物

2. 特許請求の範囲

1. 線状ポリオキシメチレン 100 重量部
網目状ポリオキシメチレン 0.01~15重量部
分枝状ポリオキシメチレン 0.01~10重量部
よりなる耐衝撃性に優れたポリオキシメチレン組成物

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規なポリオキシメチレン組成物に関するものである。更に詳しくは線状ポリオキシメチレンと網目状ポリオキシメチレンと分枝状ポリオキシメチレンとよりなる、機械物性、特に耐衝撃性に優れたポリオキシメチレン組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

ポリオキシメチレンの耐衝撃性能を向上させる試みは従来より数多くなされて来た。例えば特公

昭59-145243号公報には、ポリオキシメチレンにポリウレタンを添加し、衝撃性能を向上させる事が述べられている。ポリウレタン等の弾性を有する重合体を添加する事によってポリオキシメチレンの耐衝撃性は向上するが、一方では強度・弾性率等の機械物性が低下するという欠点がある。

特公昭55-19942号公報には、線状ポリオキシメチレンと分枝を有するポリオキシメチレン又は網状化したポリオキシメチレンとの組成物が示されている。分枝を有する又は網状化したポリオキシメチレンをポリオキシメチレンに添加する事により、球晶サイズは小さくなり、硬度、降伏応力、引裂強度、ねじり強度は向上する。即ちトリオキサン、環状エーテル及び1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルより合成される網状化したポリオキシメチレンを添加する事により、組成物は固くなるが、逆にもろくなる。このために組成物の衝撃強度の向上は全く見られないどころか、逆に低下する事もある。この現象は後に

述べる比較例で明瞭である。

特公昭60-54985号公報には、線状ポリオキシメチレンと分岐ポリオキシメチレンとの組成物が記載されている。分岐ポリオキシメチレンの添加によって、組成物の球晶サイズが小さくなり、引張強度の向上、引張降伏伸度の向上が見られる。しかしながら本法を用いても、組成物の耐衝撃性を向上させる事は出来ない。この事も後に述べる比較例で明瞭である。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ポリオキシメチレンの耐衝撃性を向上させる方法を提供する事にある。

【課題を解決するための手段】

本発明者は、本発明によって得られた組成物が、殊に高い耐衝撃性を有する事を見出した。

すなわち、本発明は、線状ポリオキシメチレン100重量部、網目状ポリオキシメチレン0.01~15重量部、分岐状ポリオキシメチレン0.01~10重量部よりなる耐衝撃性に優れた組成物に関するものである。

マール、ジエチレングリコールホルマール等の環状ホルマールがあげられる。

網目状ポリオキシメチレンは、トリオキサンと環状エーテルと1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ環を有する多官能性グリシジルエーテルとを共重合して得られる重合体である。

多官能性、グリシジルエーテルとしては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールペンタグリシジルエーテル等があげられる。

分岐状ポリオキシメチレンの第1のグループはトリオール以上の多価アルコールの共存下にて、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合して得られる重合体である。

第2のグループは、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合して得られる重合体である。

線状ポリオキシメチレンに網目状ポリオキシメチレンと分岐状ポリオキシメチレンの両方を添加する事によって組成物の耐衝撃性が向上する。

網目状ポリオキシメチレン、分岐状ポリオキシメチレンのいずれか一方を欠いた場合には、耐衝撃性の向上は見られない。

本発明に用いられる線状ポリオキシメチレンには、2種類、即ちホモポリマーとコポリマーがある。第1のグループはホモポリマー、第2のグループはコポリマーであり、ここでは2グループに分けて記述する。

第1のグループは、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合して得られる重合体である。

また、第2のグループは、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合して得られる重合体である。環状エーテルとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシド、1,4-ブタンジオールホルマール、エチレングリコールホル

多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビタン、ソルビタンモノエステル等があげられる。またこれらの多価アルコールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加させた化合物も用いる事が出来る。

網目状ポリオキシメチレンの添加量は、ポリオキシメチレン100重量部に対して、0.01~15重量部の間にある事が必要である。添加量が0.01~15重量部未満の時には、耐衝撃性の向上は見られず、また添加量が15重量部を越える時に引張伸度の低下が見られる。好ましくは、0.03~8重量部である。

また分岐状ポリオキシメチレンの添加量は、ポリオキシメチレン100重量部に対して、0.01~10重量部の間にある事が必要である。添加量が0.01重量部未満の時には、耐衝撃性の向上は見られず、また添加量が10重量部を越える時には引張伸度の低下が見られる。好ましくは0.25~5重

量部である。

線状ポリオキシメチレン、網目状ポリオキシメチレン及び分岐状ポリオキシメチレンはいずれも熱可塑性を有し、各々の重合体の融点以上の温度では熔融する性質を有する。従って本発明の組成物も、各成分の重合体の融点のうち、最も高い融点以上の温度では熔融する。また線状ポリオキシメチレン、網目状ポリオキシメチレン及び分岐状ポリオキシメチレンは均一に熔融するので、本組成物は極めて均一な混合物となる。

本発明の線状ポリオキシメチレン、網目状ポリオキシメチレン及び分岐状ポリオキシメチレンの分子量には特に制限はないが、成形加工性の観点より、MI (ASTM D-1238-Eに準じて測定した熔融指数) 値で0.01 (gr/10分) 以上である事が好ましく、また組成物の機械物性の観点より、MI値で100 (gr/10分) 以下である事が好ましい。

なお、本発明の組成物には、その用途等に応じて難燃化剤、難型剤、耐候性付与剤、酸化防止剤、

帯電防止剤、耐熱剤、着色剤、補強剤、界面活性剤、無機充填剤、滑剤などの常用の補助的成分を添加することができる。

本発明の組成物を用いて成形品を製造する方法としては、たとえば射出成形、押出成形など慣用の成形手段を採用することができる。成形は通常170～300℃の加熱条件下で行われる。

〔実施例〕

以下、実施例、及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

尚実施例中の測定項目は次の通りである。

- ①アイゾット衝撃値(ノッチ付) : ASTM D-256に準じて測定、耐衝撃性の尺度である。
- ②引張伸度(降伏点) : ASTM D-638に準じて測定
- ③MI : ASTM D-1238に準じて測定

実施例1

(1) 線状ポリオキシメチレン

重合体を混合溶媒より分離後、重合体末端を無水酢酸でアセチル化する事により重合体を安定化させた。この重合体のMIは14.8 (gr/10分) であった。

(4) 組成物

(1)の線状ポリオキシメチレン100重量部に、以下の比率で網目状ポリオキシメチレン、分岐状ポリオキシメチレン及び熱安定剤、酸化防止剤を添加し、30mmφ二軸押出機にて熔融混合せしめた。

- (2)の網目状ポリオキシメチレン 1.0重量部
- (3)の分岐状ポリオキシメチレン 2.0重量部
- ナイロン66 (熱安定剤) 0.3重量部
- 2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

(酸化防止剤、以下AOと略称) 0.4重量部

この組成物のMIは、14.8 (gr/10分) であり、アイゾット衝撃値は10.2 (kg・cm/cm)、引張伸度は50(%)であり、耐衝撃性に優れた組成物が得られている。

無水のホルムアルデヒドを、重合触媒としてのジブチル錫ジメトキシドを含むヘキサン中に導入し55℃で重合させた。重合体をヘキサンより分離後、重合体末端を無水酢酸でアセチル化する事により重合体を安定化させた。この重合体のMIは15.2 (gr/10分) であった。

(2) 網目状ポリオキシメチレン

トリオキサン、エチレンオキシド、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルを5羽根を有するニーダー中で、三弗化ホウ素を重合触媒として80℃で重合させた。トリブチルアミンを添加して共重合体を停止させた後、水-トリブチルアミン溶液を加え、150℃で重合体を安定化させた。この重合体のMIは14.3 (gr/10分) であった。

(3) 分岐状ポリオキシメチレン

無水のホルムアルデヒドを、重合触媒としてのジブチル錫ジメトキシド、分岐剤としてのトリメチロールプロパンを含むヘキサン-トルエン混合溶媒中に導入し、56℃で重合させた。

尚(1)で得られた線状ポリオキシメチレンのアイゾット衝撃値は、 $5.8 \text{ (kg} \cdot \text{cm/cm)}$ であり、引張伸度は30%であった。

実施例2

(5) 線状ポリオキシメチレン

無水のトリオキサソ98重量%とエチレンオキシド2重量%とを Σ 羽根を有するニーダー中で混合後、重合触媒としての三弗化ホウ素ジブチルエーテレートを加え、重合を開始せしめた。トリブチルアミンを加えて重合を停止させた後、この重合体に5重量%の水ートリエチルアミン溶液を加え、ベント付30mmφ単軸押出機中に供給した。押出機中で溶融加水分解を受けて、末端の不安定部分を除去されて安定化された重合体のMIは、 9.0 (gr/分) であった。

(6) 網目状ポリオキシメチレン

ホルムアルデヒド、1,4-ブタンジオールホルマール、エチレングリコールジグリシジルエーテルをシクロヘキサン中で、三弗化ホウ素を重合触媒として重合させた。トリエチルアミン

AO

0.4 重量部

この組成分のMIは 9.2 (gr/10分) 、アイゾット衝撃値は $9.8 \text{ (kg} \cdot \text{cm/cm)}$ 、引張伸度は60(%)であり、耐衝撃性に優れている。尚(5)で得られた線状ポリオキシメチレンのアイゾット衝撃値は $4.8 \text{ (kg} \cdot \text{cm/cm)}$ 、引張伸度は40(%)であった。

実施例3~11

実施例1で用いた網目状ポリオキシメチレン、分岐状ポリオキシメチレンの添加を第1表に示す比率に変えた。その他は全て実施例1と同じ操作を行ない、結果を第1表に示した。いずれの実施例においても、耐衝撃性の向上が見られる。

比較例1~2

実施例1で用いた網目状ポリオキシメチレン、分岐状ポリオキシメチレンのいずれか一方のみ添加した他は全て実施例1と同じ操作を行なった。結果を第1表に併せて示した。いずれの比較例でも耐衝撃性の向上は見られない。

を加えた後、重合体をシクロヘキサンより分離し、次いで水ートリエチルアミン溶液を加え、30mmφ単軸押出機中で安定化せしめた。この重合体のMIは 9.5 (gr/10分) であった。

(7) 分岐ポリオキシメチレン

トリオキサソとエチレングリコールホルマールとを、分岐剤として加えたグリセリンプロピレンオキシド付加物(平均分子量270、グリセリン1モルにつき3モルのプロピレンオキシドが付加した構造を有する三価アルコール)の共存下で共重合体させた。重合停止後押出機中で安定化させ、MI 9.6 (gr/10分) の重合体を得た。

(8) 組成物

以下の組成物を65mmφ二軸押出機にて溶融混合せしめた。

(5)の線状ポリオキシメチレン	100重量部
(6)の網目状ポリオキシメチレン	2.0重量部
(7)の分岐状ポリオキシメチレン	1.5重量部
ナイロン6/66共重合体	0.3重量部

比較例3~6

網目状ポリオキシメチレンと分岐ポリオキシメチレンの添加を第1表に示す比率に変えた以外は全て実施例1と同じ操作を行なった。結果を第1表に示した。網目状ポリオキシメチレン・分岐状ポリオキシメチレンの添加量が過少の場合には、耐衝撃性の向上が見られない。また過多の場合には、引張伸度の低下が見られる。

(以下余白)

第 1 表

例	組 成 (重量部)		M I (gr/10分)	アイゾット 衝撃値 (kg・cm/cm)	引張伸度 (%)
	網目状 ポリオキシメチレン	分岐状 ポリオキシメチレン			
実施例 3	0.03	2.0	14.7	9.5	52
" 4	0.25	2.0	14.9	9.8	51
" 5	7.5	2.0	14.8	10.5	47
" 6	1.0	0.25	14.8	9.6	53
" 7	1.0	2.0	14.8	10.5	44
" 8	1.5	2.0	14.7	10.6	42
" 9	1.0	0.03	14.8	8.9	52
" 10	1.0	5	14.9	10.4	48
" 11	1.0	9	14.7	10.5	42
比較例 1	1.0	—	14.8	5.5	35
" 2	—	2.0	14.9	5.9	50
" 3	0.005	2.0	14.9	5.8	50
" 4	20.0	2.0	14.9	6.1	35
" 5	1.0	0.005	14.8	5.8	45
" 6	1.0	1.5	14.8	6.1	40

〔発明の効果〕

本発明は、線状ポリオキシメチレンに網目状ポリオキシメチレンと分岐状ポリオキシメチレンの両方を配合するのであるが、この事によってはじめに耐衝撃性が向上すると同時に引張伸度とのバランスのよい組成物を得た。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代 理 人 渡 辺 一 雄